

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-311504  
 (43)Date of publication of application : 02.12.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/107  
 G03G 9/113

(21)Application number : 08-153236 (71)Applicant : TODA KOGYO CORP  
 (22)Date of filing : 23.05.1996 (72)Inventor : HAKATA TOSHIYUKI

## (54) CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stable triboelectrification property and excellent durability.

SOLUTION: This carrier consists of a powder of spherical composite particles having 1 to 1000  $\mu\text{m}$  average particle size. The spherical composite particle consists of a core particle comprising an iron oxide particle and a hardened phenol resin, and a coating layer of a phenol resin containing amino groups hardened on the particle surface. The proportion of the iron oxide particle powder is 80 to 99wt.% and the amt. of amino groups in the coating layer calculated as nitrogen atoms is 70 to 1500mg/kg of the spherical composite particles. This carrier is produced by allowing an iron oxide particle powder, phenols and aldehydes to react in the presence of a basic catalyst to produce core particles comprising iron oxide particles and a hardened phenol resin, and then adding a basic catalyst containing amino groups into the water-based medium which contains the obtd. core particles and unreacted phenols so as to allow the unreacted phenols to react to coat the surface of core particles with a phenol resin containing amino groups.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3405383

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-311504

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl.  
G 0 3 G 9/107  
9/113

識別記号

府内整理番号

F I

G 0 3 G 9/10

技術表示箇所

3 3 1  
3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-153236

(22)出願日 平成8年(1996)5月23日

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72)発明者 博多 優之

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式  
会社大竹工場内

(54)【発明の名称】電子写真現像剤用キャリア及びその製造法

(57)【要約】

【課題】 安定した摩擦帶電性を有し、しかも、優れた耐久性を示す電子写真現像用キャリア及びその製造法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が1~1000  $\mu$ mの球状複合体粒子粉末であって、該球状複合体粒子が、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とからなる芯粒子の粒子表面に硬化したアミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層を有していると共に酸化鉄粒子粉末の含有量が80~99重量%であって被覆層中のアミノ基含有量が窒素原子に換算して球状複合体粒子に対して70~1500 mg/kgであることを特徴とする電子写真現像剤用キャリアは、酸化鉄粒子粉末、フェノール類及びアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で反応させて酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とからなる芯粒子を生成させ、さらに、該芯粒子と残存する未反応のフェノール類とを含む水性媒体にアミノ基を含む塩基性触媒を添加して該未反応のフェノール類を反応させ、前記芯粒子の粒子表面にアミノ基を含むフェノール樹脂を被覆することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が1～1000μmの球状複合体粒子粉末からなる電子写真現像剤用キャリアであって、該球状複合体粒子が、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とからなる球状複合体芯粒子の粒子表面に硬化したアミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層を有していると共に酸化鉄粒子粉末の含有量が80～99重量%であって被覆層中のアミノ基含有量が窒素原子に換算して球状複合体粒子に対して70～1500mg/kgであることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア。  
10

【請求項2】 酸化鉄粒子粉末、フェノール類及びアルデヒド類を水性媒体中において塩基性触媒の存在下で反応させて酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とからなる球状複合体芯粒子を生成させ、さらに、該球状複合体芯粒子と残存する未反応のフェノール類とを含む水性媒体にアミノ基を含む塩基性触媒を添加して該未反応のフェノール類を反応させることによって、前記球状複合体芯粒子の粒子表面にアミノ基を含むフェノール樹脂を被覆させた球状複合体粒子粉末を得ることを特徴とする電子写真現像剤用キャリアの製造法。  
20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、安定した摩擦帶電性を有し、しかも、優れた耐久性を示す電子写真現像剤用キャリア及びその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法においては、セレン、OPC(有機半導体)、α-Si等の光導電性物質を感光体として用い、種々の手段により静電気的潜像を形成し、この潜像に磁気ブラシ現像法等を用いて、潜像の極性と逆に帶電させたトナーを静電気力により付着させ、顕像化する方式が一般に採用されている。

【0003】 周知の通り、この現像工程においては、キャリアと呼ばれる担体粒子が使用され、摩擦帶電により適量の正又は負の電気量をトナーに付与し、かつ磁気力を利用することによって磁石を内蔵する現像スリーブを介して、潜像を形成した感光体表面付近の現像領域にトナーを搬送している。

【0004】 近年、前記電子写真法は複写機あるいはプリンターに広く多用化されており、細線や小文字、写真あるいはカラー原稿等様々な文書に対応できることが要求されている。さらに高速化及び連続化に伴い、現像剤としての耐久性も要求されており、今後も益々これらの要求は大きくなるものと思われる。

【0005】 また、周知の通り、現像剤にはトナー及びキャリアの帶電性が使用中に変化しないこと等の耐久性が必要とされており、例えば、キャリア粒子表面にトナーが強固に付着してしまい本来持っているキャリアの帶電性が失われてしまう現象(いわゆるトナーのスペント

化)やキャリア粒子表面の被覆樹脂層が経時的に剥離してしまい、結果としてトナーを適切に帶電できなくなる現象が問題とされている。

【0006】 前者の対策としては、表面エネルギーの低いフッ素樹脂やシリコーン樹脂等をキャリア粒子表面に被覆する手段が採られているが、後者の対策としてはこれといった手段が講じられていないのが現状である。

【0007】 特に、フェライトや鉄粉等のキャリアは、粒子表面と被覆樹脂との接着性があり良好でなく、使用中に次第に被覆樹脂が剥離してしまい、帶電性の変化を起こし、結果として画像の乱れやキャリア付着等の問題を引き起こしてしまう。

【0008】 一方、これらの問題を解決するために磁性粉を樹脂中に分散させた、所謂バインダー型キャリアも開発されているが、磁性粉の含有量が高く出来なかったり、樹脂が限定される等の問題がある。

【0009】 本発明者らは、特開平3-220068号、特開平4-100850号、特開平4-86749号及び特開平5-237369号において、上記のような問題の解決を目的とする発明を公開している。

【0010】 上記各公開公報記載の発明における磁性粉とフェノール樹脂とからなる複合体粒子は、前記フェライトや鉄粉に比べ、被覆樹脂との接着性に数段優れているので、使用中に被覆樹脂が剥離する問題はほとんど起ららないが、高速機に使用される場合には問題が生じる可能性もあり、より密着性に優れたバインダー型キャリアが求められている。

【0011】 現在、現像剤としては、相異なる帶電極性を有するトナーとキャリアからなる二成分系現像剤が使用されているが、最近、負帯電性トナーと、正帯電性キャリアとを組み合わせて用いる二成分系現像剤が用いられるようになってきた。キャリアに正帯電性を付与するために、樹脂等による被覆が行われてきたが、十分なものとは言えなかった。そこで、トナーの負帯電性を高めるため、前記キャリアは、より高い正帯電性が求められている。

【0012】 また、キャリアにはある程度以上の電気抵抗値を有することが求められており、具体的には10<sup>9</sup>～10<sup>11</sup>Ωcm程度の電気抵抗値が求められている。即ち、鉄粉キャリアのように電気抵抗値が10<sup>9</sup>Ωcmと低い場合には、スリーブからの電荷注入によりキャリアが感光体の画像部へ付着したり、潜像電荷がキャリアを介して逃げ、潜像の乱れや画像の欠損等を生じたりする等の問題がある。一方、絶縁性の樹脂を厚く被覆してしまうと電気抵抗値が高くなりすぎ、キャリア電荷がリークしにくくなり、さらにトナーの帶電量も高くなり、その結果、エッジの効いた画像にはなるが、反面、大面積の画像面では中央部の画像濃度が非常に薄くなるという問題が生じる。そこで、適度に高い電気抵抗10<sup>9</sup>～10<sup>11</sup>Ωcmを有するキャリアが求められている。

【0013】従って、電子写真現像剤用キャリアには、被覆樹脂層の剥離等のキャリア粒子表面の物性の変化がないこと、粒径がコントロール可能であること、及び適度な比重であることが求められていると言える。

【0014】従来、フェノール樹脂と酸化鉄粒子粉末とかなる複合体粒子粉末からなる電子写真現像剤用キャリアについては、いくつかの試みがなされている。例えば、強磁性体微粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とかなる複合体粒子粉末（特開平2-220068号）、強磁性体微粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とかなる複合体芯粒子の粒子表面がメラミン樹脂で被覆されている複合体粒子粉末（特開平3-192268号）がある。

### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】高い電気抵抗値と正帯電性を有し、しかも、被覆樹脂の剥離耐久性に優れる球状複合体粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、前出各公報記載の複合体粒子粉末は、これら諸特性を十分満足するものとは言い難い。

【0016】即ち、前記特開平2-220068号公報記載の複合体粒子粉末は、アミノ基を含む樹脂被覆層を有しないので、十分な電気抵抗値と正帯電性が得られない。

【0017】前記特開平3-192268号公報記載の複合体粒子粉末は、アミノ基を含むメラミン樹脂被覆を有するので、電気抵抗値と正帯電性はある程度得られるものの、複合体芯粒子を構成するフェノール樹脂と、芯粒子の粒子表面の被覆層を構成するメラミン樹脂とが異なるため、樹脂の密着性が弱く、被覆樹脂の剥離耐久性に劣るものである。

【0018】そこで、本発明は、高い電気抵抗値と正帯電性を有し、しかも、被覆樹脂の剥離耐久性に優れる球状複合体粒子粉末からなる電子写真現像剤用キャリアを提供することを技術的課題とする。

### 【0019】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0020】即ち、本発明は平均粒子径が1～1000μmの球状複合体粒子粉末からなる電子写真現像剤用キャリアであって、該球状複合体粒子が、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とかなる球状複合体芯粒子の粒子表面に硬化したアミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層を有していると共に酸化鉄粒子粉末の含有量が80～99重量%であって被覆層中のアミノ基含有量が窒素原子に換算して球状複合体粒子に対して70～1500mg/kgであることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア及び酸化鉄粒子粉末、フェノール類及びアルデヒド類を水性媒体中において塩基性触媒の存在下で反応させて、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とかなる球状複合体芯粒子を生成させ、さらに、該

10

20

30

40

50

球状複合体芯粒子と残存する未反応のフェノール類とを含む水性媒体にアミノ基を含む塩基性触媒を添加して該未反応のフェノール類を反応させることによって、前記球状複合体芯粒子の粒子表面にアミノ基を含むフェノール樹脂を被覆させた球状複合体粒子粉末を得ることを特徴とする電子写真現像剤用キャリアの製造法である。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明に係る球状複合体粒子粉末について述べる。

【0022】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、平均粒子径が1～1000μm、好ましくは10～200μmである。平均粒子径が1μm未満のものは、二次凝集しやすく、1000μmを越えるものは機械的強度が弱く、また、鮮明な画像を得ることができなくなる。本発明に係る複合体粒子粉末を構成する各複合体粒子の形状は球状である。

【0023】本発明に係る球状複合体粒子粉末を構成する各球状複合体粒子は、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とかなる球状複合体芯粒子部分と該粒子表面上に硬化したアミノ基を多く含むフェノール樹脂からなる被覆層部分とかなる。前記球状複合体芯粒子部分と前記被覆層部分との重量割合は、1000:1～50:1、好ましくは1000:5～50:1である。前記球状複合体粒子の酸化鉄粒子粉末含有量は80～99重量%である。80重量%未満の場合には、十分な比重が得られない。99重量%を越える場合には、樹脂分が不足して十分な強度が得られない。

【0024】前記被覆層部分におけるアミノ基の含有量は、窒素原子に換算して球状複合体粒子に対して70～1500mg/kg、好ましくは80～1200mg/kgである。70mg/kg未満の場合には、正帯電性が十分ではない。1500mg/kgを越える場合には、球状複合体粒子粉末の吸湿性が高くなり、例えば、帯電の環境安定性に問題を生じることがある。

【0025】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、嵩密度が2.5g/cm<sup>3</sup>以下の範囲にあることが好ましい。より好ましくは2.0g/cm<sup>3</sup>以下である。比重は、2.5～5.2、好ましくは2.5～4.5である。

【0026】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、電気抵抗が10<sup>9</sup>～10<sup>11</sup>Ωcm、好ましくは10<sup>10</sup>～10<sup>11</sup>Ωcmである。

【0027】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、正帯電性に優れるものである。具体的には、後出本発明の実施の形態及び後出実施例に示す通りである。

【0028】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、粒子表面の被覆層の剥離耐久性が良好なものである。即ち、後述する強制耐久性テストによって帯電量及び電気抵抗値が変化しないものである。具体的には、電気抵抗値の変化率( $\Delta R/R$ )が-10～+10%、好ましくは-5～+5%である。帯電量の変化率( $\Delta Q/Q$ )が-1

0～+10%、好ましくは-5～+5%である。

【0029】次に、本発明に係る球状複合体粒子粉末の製造法を説明する。

【0030】本発明に用いるフェノール類としては、フェノールの他、m-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-ブロビルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールA等のアルキルフェノール類、及びベンゼン核又はアルキル基の一部又は全部が塩素原子、臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類等のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられるが、この中でフェノールが最も好ましい。フェノール類としてフェノール以外の化合物を用いた場合には、粒子が生成し難かったり、粒子が生成したとしても不定形状であったりすることがあるので、形状性を考慮すれば、フェノールが最も好ましい。

【0031】本発明に用いるアルデヒド類としては、ホルマリン又はバラアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド及びフルフラール等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0032】アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は、1～4が好ましく、特に好ましくは1.2～3である。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が1より小さいと、粒子が生成し難かったり、生成したとしても樹脂の硬化が進行し難いために、生成する粒子の強度が弱かったりする傾向があり、一方、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が4よりも大きいと、反応後に水性媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

【0033】本発明に用いる塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂製造に使用される塩基性触媒が使用できる。例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミン等のアルキルアミンが挙げられる。これら塩基性触媒のフェノール類に対するモル比は、0.02～0.3が好ましい。0.02未満の場合には、硬化が十分に進行せず、造粒されない。0.3を越える場合には、フェノール樹脂の構造に影響するため造粒性が悪くなり、粒径の大きなものが得にくくなる。

【0034】本発明に用いる酸化鉄粒子粉末としては、マグネタイト、マグヘマイト等の磁性酸化鉄粒子粉末、鉄以外の金属(Mn、Ni、Zn、Mg、Cu等)を一種又は二種以上含有するスピネルフェライト粒子粉末、バリウムフェライト等のマグネットランバイト型フェライト粒子粉末、表面に酸化層を有する鉄及びその合金の微粒子粉末等を用いることができる。また、ヘマタイト、ゲータイト、ウスタイト等の非磁性酸化鉄粒子粉末を用いることもでき、場合によっては前記磁性酸化鉄粒子と混合して用いることもできる。好ましくはマグネタイト、マグヘマイト等の磁性酸化鉄粒子粉末又はヘマタイト、ゲータイト等の非磁性酸化鉄粒子粉末である。さ

らに好ましくはマグネタイト、マグヘマイト等の磁性酸化鉄粒子粉末である。その粒子形状は、粒状、球状、針状のいずれであってもよい。

【0035】前記酸化鉄粒子粉末の粒子径は、0.1～10μmであることが望ましく、微粒子の水性媒体中ににおける分散と生成する複合体粒子の強度を考慮すれば、0.05～5μmであることが好ましい。

【0036】本発明に用いる酸化鉄粒子粉末は、あらかじめ親油化処理をしておくことが望ましく、親油化処理がされていない酸化鉄粒子粉末を用いる場合には、球形を呈した複合物を得ることが困難となる場合がある。

【0037】親油化処理は、酸化鉄粒子粉末をシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等のカップリング剤で処理する方法や界面活性剤を含む水性溶媒中に酸化鉄粒子粉末を分散させて、粒子表面に界面活性剤を吸着させる方法等がある。

【0038】シラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基、エポキシ基を有するものがあり、疎水性基を有するシラン系カップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル・トリス(β-メトキシ)シラン等がある。

【0039】アミノ基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン等がある。

【0040】エポキシ基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン等がある。

【0041】チタネート系カップリング剤としては、イソプロビルトリイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロビルトリス(ジオクチルビロホスフェート)チタネート、等がある。

【0042】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができ、酸化鉄粒子や該粒子表面に有する水酸基と結合が可能な官能基を有するものが望ましく、イオン性で言えばカチオン性、あるいはアニオン性のものが好ましい。

【0043】上記いずれの処理方法によっても本発明の目的を達成することができるが、フェノール樹脂との接着性を考慮するとアミノ基、あるいはエポキシ基を有するシラン系カップリング剤による処理が好ましい。

【0044】前記フェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で反応させるに際し、共存させる酸化鉄粒子粉末の量は、酸化鉄粒子粉末、フェノール類及びアルデヒド類の総量に対して75～99重量%、好ましくは

78～99重量%、さらに、生成する複合体粒子の強度を考慮すると、80～99重量%であることがより好ましい。

【0045】本発明における反応は、水性媒体中で行われるが、水性媒体中の固形分濃度が30～95重量%になるようにすることが好ましく、特に、60～90重量%となるようにすることが好ましい。

【0046】球状複合体芯粒子の生成反応は、フェノール類、アルデヒド類、水、酸化鉄粒子粉末を反応釜中に仕込み、十分に攪拌した後、塩基性触媒を加えて攪拌しながら昇温し、反応温度を70～90°C、好ましくは83～87°Cに調整し、フェノール樹脂の硬化を起こさせる。このとき、球形度の高い球状複合体芯粒子を得るために、ゆるやかに昇温させることが望ましい。昇温速度は、好ましくは0.5～1.5°C/min、より好ましくは0.8～1.2°C/minである。

【0047】前記の通り硬化させた後、反応物を40°C以下に冷却すると、硬化したフェノール樹脂マトリックス中に、酸化鉄粒子粉末が均一に分散した球状複合体芯粒子を含有する水分散液が得られる。

【0048】次いで、前記球状複合体芯粒子の粒子表面に硬化したアミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層を形成する反応は、前記球状複合体芯粒子を含有する水分散液中に新たにアミノ基を有する塩基性触媒と水とを添加して、昇温し、反応温度を70～90°C、好ましくは83～87°Cに調整し、水性媒体中に残存する未反応のフェノール類を反応させて前記球状複合体芯粒子の粒子表面に硬化・吸着させて行う。球状複合体芯粒子の生成後の水性媒体中に残存する未反応のフェノール類に対して、通常より過剰のアミノ基を有する塩基性触媒を所定量添加することにより、フェノール樹脂中に塩基性触媒中のアミノ基が多く取り込まれ、アミノ基を多く含むフェノール樹脂からなる被覆層を形成することができる。なお、球形度の高い球状複合体粒子を得るために、ゆるやかに昇温させることが望ましい。昇温速度は、好ましくは0.5～1.5°C/min、より好ましくは0.8～1.2°C/minである。

【0049】前記球状複合体粒子を含む水分散液を濾過、遠心分離の常法に従って固液を分離した後、洗浄して乾燥すると、フェノール樹脂マトリックス中に酸化鉄粒子粉末が均一に分散した複合体芯粒子の粒子表面にアミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層を有する球状複合体粒子粉末が得られる。

【0050】前記アミノ基を含むフェノール樹脂からなる被覆層の形成反応において用いるアミノ基を有する塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂製造に使用される塩基性触媒の内、アミノ基を有するものが使用できる。例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミン等のアルキルアミンが挙げられる。この場合に

用いるアミノ基を有する塩基性触媒の量は、複合体芯粒子の生成反応において最初に添加したフェノール類に対するモル比で0.03～0.5が好ましく、さらに好ましくは0.04～0.5である。0.03未満の場合には被覆層の形成が十分ではなく、しかもフェノール樹脂中に十分なアミノ基を含有することができない。0.5を越える場合には粒子表面に均一な被覆層を形成することができない。

【0051】塩基性触媒と共に添加する水の量は、水を添加した後の水性媒体中の固形分濃度が好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは60～90重量%となるようにする。

【0052】なお、前記のように一旦反応温度を40°C以下に冷却しないで、直接水と塩基性触媒を添加することもできる。さらに、塩基性触媒に加えてフェノール類及びアルデヒド類等のフェノール樹脂成分を加えて反応させることもできる。

【0053】なお、前記いずれの反応においても懸濁安定剤として、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の親水性有機化合物やフッ化カルシウム等のフッ素化合物などを用いることにより、球形粒子が生成しやすくなる。

【0054】本発明の製造法においては、排水中に残存する未反応のフェノール類及びアルデヒド類が大幅に低減するから排水中のCOD(化学的酸素要求量)値も低くなり、排水処理コストを大幅に低減させることができる。

#### 【0055】

【作用】前記特開平2-220068号公報記載の強磁性微粒子粉末と硬化したフェノール樹脂からなる複合体粒子粉末は、フェノール樹脂からなる被覆層がないため、十分な電気抵抗値及び正帯電性が得られず、しかも、複合体粒子生成後の水性媒体中に未反応のフェノール類が相当量残存しており、排水中のCOD値が高くなってしまうという問題があった。

【0056】また、前記特開平3-192268号公報記載の強磁性微粒子粉末と硬化したフェノール樹脂からなる複合体芯粒子の粒子表面にメラミン樹脂からなる被覆層を形成した複合体粒子粉末は、十分な正帯電性、電気抵抗値は得られるものの、芯粒子と被覆層とを構成する樹脂が異なるため、樹脂の密着性が十分でなく、剥離耐久性が不十分であった。

【0057】そこで、被覆層を同一樹脂であるフェノール樹脂によって形成し、さらに被覆方法については、従来法では芯粒子生成後、被覆層形成前に芯粒子を取り出していたが、この場合には、芯粒子の粒子表面が乾燥することにより、その後に形成する被覆層は不連続となり、芯粒子と被覆層の樹脂が同一であっても剥離耐久性が十分ではないので、芯粒子作成後、取り出さずに続けて被覆層を形成する方法について検討を行った。前述の

通り、芯粒子作成後の水性媒体中には未反応のフェノール類及びアルデヒド類が相当量残存しているから、塩基性触媒を添加することによってフェノール樹脂からなる被覆層を形成できることを本発明者は見出した。

【0058】本発明の製造法によって、被覆層のフェノール樹脂中には、アミノ基を通常より多く含有するので、正帯電性が良好であって、電気抵抗値が高く、しかも、芯粒子と被覆層とが構成する樹脂とが連続していることから、現像機内でのストレスに対しても被覆樹脂の剥離耐久性が向上し、経時的に安定した帯電性を示す球状複合体粒子粉末が得られる。

【0059】本発明に係る電子写真現像剤用キャリアは、トナーとの混合性が良く、結果としてトナーの帶電速度を速めることができ、また一方、トナーにダメージを与えない程度の比重を持つことによって、スペント化も抑制することができる。

【0060】

【本発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0061】尚、本発明の実施の形態及び後出実施例並びに比較例における平均粒子径はレーザー回折式粒度分布計（（株）堀場製作所製）により計測した値で示し、また、粒子の粒子形態は、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製、S-800）で観察したものである。

【0062】窒素原子量の測定は、ケルダール法（JIS K0102）により分析し定量化した。

【0063】飽和磁化は、振動試料型磁力計VSM-3 S-15（東英工業（株）製）を用いて外部磁場10kOeのもとで測定した値で示した。

【0064】真比重はマルチボリウム密度計（マイクロメリティクス製）で測定した値で示した。

【0065】電気抵抗値（体積固有抵抗値）は、ハイレジスタンスマーター4329A（横河ヒューレットパッカード製）で測定した値で示した。

【0066】トナー帶電量は、この複合体粒子粉末9.5重量部と市販のトナーCLC-200黒5重量部を十分に混合し、プローラフ帶電量測定装置TB-200（東芝ケミカル社製）にて測定した。

【0067】被覆樹脂の剥離耐久性は以下の強制耐久性テストによって調べた。複合体粒子粉末50gを100ccガラス製サンプル瓶の中に入れ、ふたをした後、ペイントコンディショナー（RED DEVIL社製）にて、10時間振とうさせる。振とう前後の各々のサンプルについて帶電量Q及び体積固有抵抗値Rの変化率（ $\Delta R/R$ 、 $\Delta Q/Q$ ）の大きさにより被覆樹脂の剥離耐久性を見積もった。ここで変化率が大きいほど被覆樹脂が剥離しているものとした。

【0068】化学的酸素要求量（COD値）の測定は、JIS K0102.17に従って行い、生成物1kgを製造する工程終了時の排水総量における値（mg/kg）

g）として評価した。

【0069】ヘンシェルミキサー内に平均粒子径0.24μmの球状マグネタイト粒子粉末400gを仕込み十分に良く攪拌した後、シラン系カップリング剤（KBM-403；信越化学（株）製）2.0gを添加し、約100°Cまで昇温し30分間良く混合攪拌することによりカップリング剤で被覆されているマグネタイト粒子からなる酸化鉄粒子粉末を得た。

【0070】別に、1lの四つ口フラスコに、フェノール50g、37%ホルマリン70g、親油化処理された酸化鉄粒子粉末400g、28%アンモニア水10g、水50gを攪拌しながら40分間で85°Cに上昇させ、同温度で180分間反応・硬化させ、酸化鉄粒子粉末と硬化したフェノール樹脂とからなる複合体芯粒子の生成を行った。

【0071】次に、フラスコ内の内容物を50°Cに冷却し、28%アンモニア水8g及び50gの水を添加し、30分間で85°Cに昇温させ同温度で60分間反応させ、前記複合体芯粒子の粒子表面にアミノ基を多く有するフェノール樹脂が被覆された複合体粒子を得た。30°Cまで冷却後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、風乾した。

【0072】なお、この工程終了時における排水のCOD（化学的酸素要求量）値は、球状複合体粒子粉末1kgに対して2869mg/kgであり、後出比較例1に示す工程終了時における排水のCOD値に比べ、低い値であった。

【0073】次いで、これを減圧下（5mmHg以下）に150~160°Cで乾燥して球状複合体粒子粉末を得た。

【0074】得られた球状複合体粒子粉末は、平均粒子径が3.3μmであり、図1の走査型電子顕微鏡写真（×2000）に示す通り、真球に近い球形を呈していた。また、フェノール樹脂の被覆樹脂層は、図2の粒子断面の走査型電子顕微鏡写真（×1500）より芯粒子中の樹脂と連続であり、且つ、均一であった。

【0075】前記球状複合体粒子粉末は電子写真現像剤用キャリアとして、耐久性に優れ、安定した摩擦帶電性を有している。即ち、比重は、3.56であり、体積固有抵抗値は $2.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、トナー帶電量は-37μC/g、被覆樹脂層中のアミノ基含有量は窒素原子換算で160mg/kgである。また、被覆樹脂層の剥離耐久性は、体積固有抵抗値の変化率（ $\Delta R/R$ ）が0%、帶電量の変化率（ $\Delta Q/Q$ ）が0%と、被覆樹脂層の剥離耐久性に優れるものである。

【0076】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0077】実施例1~3、比較例1~4；

実施例1~3

複合体芯粒子の生成反応において、酸化鉄粒子粉末の種

類及び量、親油化処理剤の種類及び量、フェノール類の量、アルデヒド類の量、塩基性触媒の量並びに水の量、被覆層の形成において添加するアミノ基を含む塩基性触媒の種類及び量を種々変化させた以外は、本発明の実施の形態と同様にして球状複合体粒子粉末を得た。このときの製造条件を表1に、得られた球状複合体粒子粉末の諸特性は表2に示す。

## 【0078】比較例1

球状複合体芯粒子の生成までは本発明の実施の形態と同様にして行い、その後の被覆層の形成反応を行わず、30°Cまで冷却後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、風乾した。

【0079】次いで、これを減圧下(5mmHg以下)に150~160°Cで乾燥して球状複合体粒子粉末を得た。なお、この工程終了時における排水のCOD値は、球状複合体粒子粉末1kgに対して6400mg/kg

であった。得られた球状複合体粒子粉末の諸特性について、表2に示す。

## 【0080】比較例2~4

複合体芯粒子の生成反応において、酸化鉄粒子粉末の種類及び量、親油化処理剤の種類及び量、フェノール類の量、アルデヒド類の量、塩基性触媒の量並びに水の量を種々変化させた以外は本発明の実施の形態と同様にして複合体芯粒子の生成を行い、その後の被覆層の形成反応を行わず、30°Cまで冷却後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、風乾した。

【0081】次いで、これを減圧下(5mmHg以下)に150~160°Cで乾燥して球状複合体粒子粉末を得た。このときの製造条件を表1に、得られた球状複合体粒子粉末の諸特性について、表2に示す。

## 【0082】

## 【表1】

実施例 及び 比較例	複合化粒子粉末 の粒度 μm	粒度 μm	試油(処理剤) 量(g)	フェノール系		アルデヒド類		燃点性試験		水 温度		燃点性試験 水 温度	
				燃点		燃点		燃点		燃点		燃点	
				(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
実施例 1 球状ガラス球 粒度:272μm	0.24	400	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-403:信越化学製	フェノール 50	ホルマリン 50	アソニニア水 (281)	16 60	65 65	ヘキサン(281)	6	76	50	
実施例 2 球状ガラス球 粒度:272μm	0.24	400	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-602:信越化学製	フェノール 50	ホルマリン 50	アソニニア水 (281)	16 50	65 65	アンモニア水 (281)	10	72	50	
実施例 3 球状ガラス球 粒度:272μm	0.24	250	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-403:信越化学製	フェノール 40	ホルマリン (373)	アソニニア水 (281)	14 60	65 65	ヘキサン(281)	6	50	70	
実施例 4 球状ガラス球 粒度:272μm	0.10	120	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-403:信越化学製	フェノール 50	ホルマリン (373)	アソニニア水 (281)	10 50	65 65	ヘキサン(281)	—	—	—	
比較例 1 球状ガラス球 粒度:272μm	0.24	400	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-403:信越化学製	フェノール 50	ホルマリン (373)	アソニニア水 (281)	—	—	—	—	—	—	
比較例 2 球状ガラス球 粒度:272μm	0.24	400	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-602:信越化学製	フェノール 50	ホルマリン (373)	アソニニア水 (281)	18 60	65 65	ヘキサン(281)	—	—	—	
比較例 3 球状ガラス球 粒度:272μm	0.24	400	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-602:信越化学製	フェノール 50	ホルマリン (373)	アソニニア水 (281)	—	—	—	—	—	—	
比較例 4 球状ガラス球 粒度:272μm	0.10	120	2.8 ジン系カガラク剤 KOH-602:信越化学製	フェノール 40	ホルマリン (373)	アソニニア水 (281)	14 45	65 65	ヘキサン(281)	—	—	—	

【表2】

実施例 及び 比較例	複合体粒子粉末の諸特性										
	形 状	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比重	基密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	酸化鉄粒 子粉末含 有量 wt%	被覆層 ／ 乙粒子 wt%	被覆層中の アノ基含有 量 mg/g	体積因数紙 抵抗 R $\Omega\text{cm}$	H-帶電量 $\mu\text{C}/\text{g}$	H-帶電量 被覆層剥離耐久性	
実施例1	球状	26	3.62	1.78	90	1.1	450	$7.5 \times 10^{12}$	-42	-2	1
実施例2	球状	60	3.52	1.95	87	0.7	240	$3.6 \times 10^{12}$	-38	0	-3
実施例3	球状	38	3.65	1.92	88	1.3	520	$5.3 \times 10^{12}$	-36	3	2
比較例1	球状	33	3.56	1.88	88	—	—	$3.4 \times 10^9$	-25	—	—
比較例2	球状	26	3.62	1.79	90	—	—	$2.7 \times 10^7$	-24	—	—
比較例3	球状	60	3.52	1.96	87	—	—	$8.5 \times 10^9$	-25	—	—
比較例4	球状	38	3.65	1.94	89	—	—	$6.3 \times 10^9$	-26	—	—

## 【0084】

【発明の効果】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、高い電気抵抗値と正帯電性を有し、しかも、被覆樹脂の剥離耐久性に優れることから、耐久性に優れ、安定した摩擦帶電性を有しているので、電子写真現像剤用キャリアとして好適である。また、本発明に係る製造法は残存する未反応のフェノール類及びアルデヒド類が低減するから、排水中のCODを低減することができる。

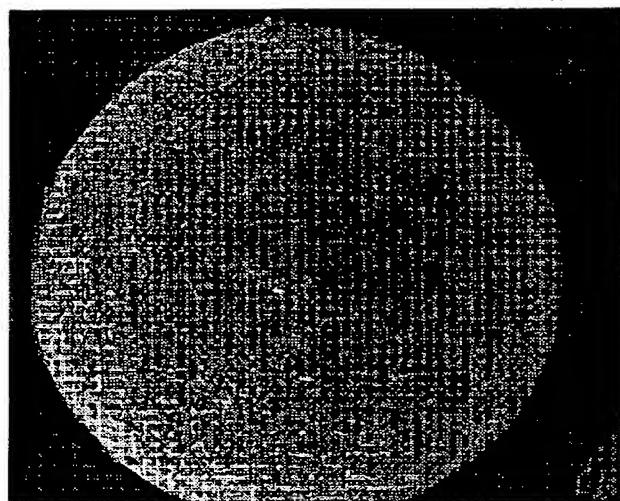
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態の球状複合体粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子写真顕微鏡写真 ( $\times 200$  0)

【図2】 本発明の実施の形態の球状複合体粒子粉末の粒子断面構造を示す走査型電子写真顕微鏡写真 ( $\times 15000$ )

【図1】

図面代用写真



(×2000)

【図2】

図面代用写真



(×1500)